

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-280072
(P2002-280072A)

(43)公開日 平成14年9月27日(2002.9.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	5 H 0 2 9
3/32		3/32	5 H 0 5 0
3/36		3/36	
3/38		3/38	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-78464(P2001-78464)

(22)出願日 平成13年3月19日(2001.3.19)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年11月20日～
22日 電池化学会 電池技術委員会主催の「第41回電池
討論会」において文書をもって発表

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 王 叢笑

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産
業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究
所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機／有機複合高分子固体電解質を組み込んだ電池

(57)【要約】

【課題】 比較的低い温度でのイオン伝導性が高く、薄膜とした際の物理的な強度が大きく、かつ耐熱性に優れた無機／有機複合高分子固体電解質を組み込んだ電池を提供する。

【解決手段】 (1)少なくとも一種の主鎖に酸素原子を含有する有機高分子化合物、(2)少なくとも一種の無機酸化物、及び(3)リチウム電解質塩を含む無機／有機複合高分子固体電解質膜を組み込んだリチウム二次電池であって、(2)無機酸化物の平均粒径が100nm以下であって、(1)高分子化合物と(2)無機酸化物の和を100%としたときに、(2)無機酸化物を10～30重量%程度の割合で含み、及び固体電解質膜の厚みが40μm以下であるリチウム二次電池を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 少なくとも一種の主鎖に酸素原子を含有する有機高分子化合物、(2) 少なくとも一種の無機酸化物、及び(3) リチウム電解質塩を含む無機／有機複合高分子固体電解質膜を組み込んだリチウム二次電池であって、

・(2) 無機酸化物の平均粒径が100 nm以下であって、

・(1) 高分子化合物と(2) 無機酸化物の和を100%としたときに、(2) 無機酸化物を10～30重量%程度の割合で含み、及び

・固体電解質膜の厚みが40 μ m以下であるリチウム二次電池。

【請求項2】 (1) 高分子化合物が、分子量10万以上のポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 (2) 無機酸化物が、シリコン、チタニウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる元素の酸化物である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 (2) 無機酸化物が、シリコンの酸化物である、請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 (3) リチウム電解質塩が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 および LiClO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 (3) リチウム電解質塩が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 電池の負極としてリチウム金属またはその合金を用い、正極として高分子固体電解質と酸化物からなる複合正極を使用する、請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 複合正極中の酸化物が、 Li_xMnO_2 ($x=0.1\sim0.5$)である、請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 複合正極中の高分子固体電解質が分子量3000以下のポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体である請求項7又は8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 ポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体が、ポリエチレングリコールジメチルエーテルである請求項9に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池等に用いることのできる、優れたイオン伝導性と強度を有する高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】周知の通り、近年携帯型パーソナルコンピューター、ビデオカメラ等に用いられる二次電池は、

高エネルギー密度で且つ充放電サイクル寿命の長いことが求められている。同時に電池の小型化、軽量化、薄型化(シート化)さらに形状自由度の拡大等が強く要望されている。

【0003】従来からの二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などが広く利用されているが、近年はさらに高エネルギー密度の二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化され、急速にそのシェアを伸ばしている。

【0004】従来のこれらの二次電池は、何れも電解質には液体が用いられるのが一般的であり、無機酸、アルカリ等の水溶液、またリチウムイオン電池には非水系の有機溶媒等が使用されてきたが、これらは漏洩すると危険な液体であり、その安全の為の配慮が電池設計上の大きな制約となっていた。

【0005】一方、リチウムイオン二次電池の場合は、一般的に負極にはリチウムイオンをインターカレート出来る炭素材料が使用されているが、本来リチウム金属又はその合金を用いる方がエネルギー密度的により有利である。しかし、リチウム及びリチウム金属を負極として用いる電解質が溶液型のリチウム電池の場合、使用時に充放電の繰り返しと共に負極上に針状のリチウム金属(デンドライト)が析出し、これがセパレーターにダメージを与え電池の短絡を引き起こすという問題がある。

【0006】そこで、この欠点を回避する手段として電解質を固体状にして液漏れを防止する試みが早くから手掛けられて来た。さらに、固体化することは前記負極にリチウム金属等を使用する際のデンドライトの生成を抑制する効果もあるとされている。

【0007】これらのことから、高イオン伝導度、高強度を兼ね備えた、性能の優れた固体電解質の開発が望まれ、精力的な検討が進められて来た。その主流はポリエチレンオキシド系の酸素原子含有有機高分子化合物であるが、その室温でのイオン伝導度は液体電解質と比較すると低く、 $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{S/cm}$ 程度が限界である。

【0008】また、高分子化合物に液体成分(溶媒)を含有させたゲルタイプの電解質の開発も同時に進められており、そのイオン伝導度は含有する溶媒にも依存するが、多量に含有可能な高分子の場合、 10^{-3}S/cm 以上の実用化可能なレベルの報告もある。しかしこれらのゲル電解質の場合、溶媒の含浸による強度低下、加圧力が作用すると溶媒の浸出等の問題がある。

【0009】このゲル電解質の強度的な欠点を改良する方法として、高分子化合物の微多孔膜、不織布、織物等の強度を有する基布に固体電解質を塗布、含浸する方法が種々提案されている。これらの案の場合、用いる基布は主としてポリオレフィン系であるため耐熱、強度的にも限界があり、また高分子化合物の含浸、塗布にも技術的困難性がある。

【0010】前記の欠点を改良した方法として、基布に

全芳香属ポリアミドであるアラミド繊維を用いる方法が特開平11-339555号公報に提案されている。しかし当方法では得られる電解質膜の厚みは40～50 μ mが限界と思われる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のごとく、これまでに提案されている固体電解質は、室温でのイオン伝導度は 10^{-4} S/cm、その強度から実用に供し得る膜厚は50 μ mがそれぞれ限界と思われる。従って、本発明の目的は、所望のイオン伝導度を有し、支持体、基布等を用いること無く所望の強度を有し、それにより厚みを薄くできることにより電池に応用できる固体電解質を組み込んだリチウム二次電池を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、高イオン導電率、高機械的強度そして電池に応用した際の安定性を基本的に充足する高分子固体電解質を開発し、それを電池に適した内部抵抗が小さい40 μ m以下の薄膜として、高エネルギー密度の金属リチウム電池に適用することである。本発明者らは、純高分子固体電解質のイオン伝導度には限界があると考え、無機酸化物を混合することで検討した。

【0013】複合高分子電解質（コンポジットポリマー電解質）の研究の歴史は10年以上前に遡ることができるが、代表的な例としてB. SCROSTATI等の「ポリマーと結晶性イオン導電体混合物の性質」“PHILOSOPHICAL MAGAZINE”B, 1989, Vol. 59, No. 1, 161-168があるが、その後も現在まで精力的な研究が継続されている。しかし電池、特にリチウム電池としてのシステムチックな応用研究は少なく、50 μ m以下の薄膜としてリチウム金属負極と組み合わせた電池に関する報告は見当たらない。

【0014】高性能のポリマー電池を完成させるためには必要な要因は、まず、高分子固体電解質のイオン伝導度が高いことである。イオン伝導度を高める代表的な手段として、分岐、架橋構造を有する酸素を含有する有機高分子化合物の合成、可塑剤の添加、無機化合物を添加して無機／有機複合体とする等の方法があるが、可塑剤の添加以外の方法は、高分子を非晶化してイオンの易動性を上げることである。本発明者らはイオン伝導性に優れた無機／有機複合高分子固体電解質の開発に取り組み本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明者らは、ベースポリマーのポリエチレンオキシaid（PEO）及び／またはその誘導体に、一定粒径以下のシリコン、チタン等の酸化物の微粉体を、特定量、即ち、ポリマーと微粉体との合計量中、10～30重量%混合し、また、リチウム電解質塩として、例えば $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （以下、LiTFSIと略するときがある）をポリエチレンオキシaid等の高分子中のEO／Liモル比で1～30となるように添加して得られた

薄膜状の無機／有機複合高分子電解質が、高イオン導電率と共に、優れた機械的強度を有することを見出した。即ち、本発明者らは、電解質膜の平均厚みは40 μ mで十分調整可能であり、そのイオン伝導度が60℃に於いて、 $2 \sim 5 \cdot 5 \times 10^{-4}$ S/cmである該薄膜の高分子固体電解質を用いて負極に金属リチウム又はその合金、正極に3V系マンガ酸化物を使用した全固体リチウムポリマー電池の作成に成功した。

【0016】更に、有機／無機複合体としてイオン伝導性を上げることは、この他に大きな利点があることが本発明者らの更なる研究により明らかになった。即ち、複合体化することで、ポリマーの機械的強度が上がることはコンポジット材料として知られていたが、ミクロンオーダーの薄膜への応用は、粒径、界面での高分子との濡れ、分散状態等の条件が複雑であって、十分な検討がなされていなかった。

【0017】本発明者らは、更に、特定の範囲の粒径を有する無機酸化物を均一分散させることで、内部抵抗が小さく、リチウム二次電池に適した薄膜、具体的には10～40 μ mの薄膜を再現性よく作製できることを見出した。

【0018】本発明は以下の発明を提供するものである。

【0019】項1. (1) 少なくとも一種の主鎖に酸素原子を含有する有機高分子化合物、(2) 少なくとも一種の無機酸化物、及び(3) リチウム電解質塩を含む無機／有機複合高分子固体電解質膜を組み込んだリチウム二次電池であって、

・(2) 無機酸化物の平均粒径が100nm以下であって、

・(1) 高分子化合物と(2) 無機酸化物の和を100%としたときに、(2) 無機酸化物を10～30重量%程度の割合で含み、及び

・固体電解質膜の厚みが40 μ m以下であるリチウム二次電池。

【0020】項2. (1) 高分子化合物が、分子量10万以上のポリエチレンオキシaid及び／またはその誘導体である項1に記載のリチウム二次電池。

【0021】項3. (2) 無機酸化物が、シリコン、チタニウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる元素の酸化物である、項1または2に記載のリチウム二次電池。

【0022】項4. (2) 無機酸化物が、シリコンの酸化物である、項3に記載のリチウム二次電池。

【0023】項5. (3) リチウム電解質塩が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 および LiClO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【0024】項6. (3) リチウム電解質塩が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である項5に記載のリチウム二次電池。

【0025】項7. 電池の負極としてリチウム金属またはその合金を用い、正極として高分子固体電解質と酸化物からなる複合正極を使用する、項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【0026】項8. 複合正極中の酸化物が、 Li_xMnO_2 ($x=0.1\sim0.5$)である、項7に記載のリチウム二次電池。

【0027】項9. 複合正極中の高分子固体電解質が分子量3000以下のポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体である項7又は8に記載のリチウム二次電池。

【0028】項10. ポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体が、ポリエチレングリコールジメチルエーテルである項9に記載のリチウム二次電池。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の無機／有機複合高分子固体電解質、それを組み込んだ電池に付いて説明する。本発明の固体電解質は、ポリエチレンオキシド及び／またはその誘導体等の酸素原子含有有機高分子化合物に対し、粒径が100nm以下のシリコン、チタン、ジルコニア等の無機酸化物を該高分子化合物と無機酸化物の合計量中10～30重量%添加して、そのイオン伝導度、機械的強度、耐熱性などを向上させ且つ40μm以下の薄膜状にすることができる、リチウム電池の有機電解液に代わる優れた特性を有するものである。

【0030】主鎖に酸素原子を含有する有機高分子化合物（酸素原子含有有機高分子化合物）

本発明において、酸素原子含有有機高分子化合物としては、例えば、ポリエーテル系化合物が挙げられる。ポリエーテル系化合物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオキシメチレン又はこれらの誘導体が例示できる。

【0031】これら高分子化合物の分子量は、固体電解質として使用できる大きさであれば特に制限されないが、分子量10万以上、好ましくは、50万以上500万以下、より好ましくは100万～400万程度のものである。

【0032】これら高分子化合物は、公知の方法によって製造することができ、また、本発明においては、一種又は二種以上混合して使用してもよい。その混合割合も特に限定されない。

【0033】無機酸化物

本発明で使用する無機酸化物としては、単一元素の酸化物及びその混合物、二種以上の元素の酸化物及びその混合物であれば特に限定されないが、例えば、シリコン（Si）、チタニウム（Ti）、ジルコニウム（Zr）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）等が例示できる。好ましくは、シリコン、チタニウム及びジルコニウムから選ばれる金属の酸化物である。より具体的には、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 が例示できる。より好まし

くは、コストが低い、製造しやすい点でシリコンの酸化物、具体的には SiO_2 である。

【0034】これら無機化合物の形状としては、粒状が例示できる。その大きさとしては、以下の測定方法で図った場合の平均粒径が100nm以下、具体的には50nm以下程度、好ましくは、1～20nm程度である。上記範囲より大きいと、導電率が下がり、薄膜の作製が困難であり、また、上記範囲より小さいと強度が低下する問題が生じる。

【0035】粒径の測定方法：粒度分布測定装置を用い、平均粒径 D_{50} を測定した。

【0036】これら無機酸化物は、公知の方法によって製造することができ、また、本発明においては、一種又は二種以上混合して使用してもよい。その混合割合も特に限定されない。

【0037】無機酸化物の混合割合は、酸素原子含有有機高分子化合物と無機酸化物の混合量（100重量%）中、10～30重量%、好ましくは10～20重量%添加する。上記範囲よりも多く配合すると、導電率が下がり、製膜が困難になる問題があり、また、少なく配合すると添加効果が見られず、イオン導電率と強度が向上できない問題が生じる。

【0038】得られた薄膜について、イオン導電率を測定し、負極に金属リチウム、正極にはリチウムマンガン酸化物を使用した電池の電解質として組み込んで性能評価した。前記したように一般的に負極に金属リチウムを使用した有機電解液電池は、金属表面に針状のリチウム金属（デンドライト）が析出し電池の短絡を引き起こすが、電解質に固体を用いると電解質とリチウムとの反応が比較的緩やかな為この現象が抑制されるとされている。

【0039】本発明者らの試行結果では、無機酸化物を添加しないポリマー薄膜を固体電解質としてリチウム／固体電解質／リチウムマンガン酸化物で電池を組み充放電テストをすると、比較的短時間で電池が短絡することが分かった。この現象は、生成したデンドライトがセパレーター膜を破壊する結果であると考えられる。従って、電池の充放電テストでの短絡するまでの時間はデンドライトの生成を表す代用特性として利用出来ることが分かったので、以下の各種無機／有機複合高分子固体電解質の機械的強度を示す評価に使用した。

【0040】この事実は、高分子固体電解質の薄膜の機械物性（強さ）が固有のイオン伝導率と共に優れた固体電解質としての重要な要件であることを示している。ポリエチレンオキシド系の高分子のイオン導電性は、その高分子鎖中の極性基のセグメント運動に依るものとされている。従って、セグメント運動を容易にする為には高分子の結晶化を抑制する必要がある、本発明においては無機酸化物を添加するものである。

【0041】本発明者らは、上述のように有機高分子化

合物に特定の無機酸化物等を添加すると、イオン導電率の向上と共に負極に金属リチウムを使用した電池とした場合のデンドライト生成の影響を受け難い現象を見出した。これは、特定の無機酸化物の添加が高分子固体電解質膜の機械的強度を高め、結果としてデンドライト生成に依る膜破壊寿命を長くしていると考えている。

【0042】リチウム電解質塩

本発明の固体電解質は、さらに、リチウム電解質塩を含むものである。該リチウム電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などのアルカリ金属塩等が挙げられる。好ましくは、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。これら電解質塩は、公知化合物であり、一種又は二種以上混合して用いてもよく、その混合割合は限定されない。

【0043】酸素原子含有有機高分子化合物に対するリチウム金属塩の配合割合は、該高分子化合物中のエチレンオキシド (EO) / Li モル比で1～30、好ましくは5～25の割合になるように混合する。該原子比が上記範囲より大きい (即ち、リチウム金属塩の配合割合が少ない) とイオン伝導率が低下し、また、該原子比が上記範囲より小さい (即ち、リチウム金属塩の配合割合が多い) と伝導率も低くなる問題が生じる。

【0044】固体電解質

本発明の固体電解質は、例えば、以下の様な方法に従って、製造することができる。即ち、上記記載の酸素原子含有有機高分子化合物と無機酸化物を上記範囲で混合する。無機化合物は水分を除くため、事前に熱処理等をしておくことが好ましい。

【0045】混合方法としては、特に制限されることなく、通常用いられる混合 (例えば、湿式、乾式の混合) 方法であれば特に制限されないが、例えば、ミル (例えば、遊星型ボールミル) 等を用いることが好ましい。混合は回転させながら行うことが好ましい。回転数は特に限定されない。

【0046】混合時間は、例えば、100 rpm. の回転数の遊星型ボールミルを使用した場合、2～24時間程度、また、混合温度は室温程度であるが、混合時間、混合温度も特に限定されず、通常使用される範囲で行うことができる。上記混合によって、無機酸化物が該高分子化合物中に均一分散させる。

【0047】得られた混合物に、上記割合でリチウム電解質を加え、混合する。混合方法は特に限定されず、手作業、機械混合等が挙げられる。尚、水分を避けるためにドライルーム中で行うのが好ましい。

【0048】得られた混合物を、全固体電池の固体電解質セパレーターで使用できるように、薄膜状に成形する。成形方法としては特に制限されないが、例えば、離型フィルムに挟み、60～100℃程度で、加圧下 ($1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$) で1～30分程度ホットプレスすることで膜状の固体電解質が得られる。

【0049】または、溶媒法 (アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の溶媒の中に得られた混合物を溶かし、離型フィルムに流し込み、加熱することで溶媒を留去させて製膜する方法) でも製造してもよい。

【0050】該膜の厚さとしては、40 μm 以下としても、所望のイオン導電率及び機械的強度が得られ、好ましくは15～30 μm 程度とするのがよい。

【0051】上記方法によって得られた固体電解質膜は、イオン導電率が60℃において $2.5 \times 10^{-4} \sim 5.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度という高い値をとることができる。

【0052】本発明の電池

本発明のリチウム二次電池は、上記無機/有機複合高分子固体電解質を用いるものである。即ち、電解質として本発明の固体電解質を用いる以外は、公知のリチウム二次電池 (コイン型、ボタン型、円筒型、角形、ラミネート型等) の電池要素をそのまま採用することができる。

【0053】従って、正極としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 VO_x 、 CrO_x 及びマンガン酸化物などの酸化物を電極活物質として例示できる。好ましくは、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.1 \sim 0.5$) である。正極の作成に関しては、通常公知の上記電極活物質を用いる他は公知の電極の作製方法に従って行えばよい。

【0054】本発明においては、高分子固体電解質と上記酸化物からなる複合正極を使用することが好ましい。該、高分子固体電解質としては、例えば、分子量3000以下のポリエチレンオキサイド及び/またはその誘導体 (例えば、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル等) が例示できる。好ましくは、ポリエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

【0055】負極としても、通常公知の負極活物質を含む負極を使用することが可能であるが、例えば、金属リチウム、リチウム合金が使用できる。好ましくは、金属リチウムである。負極の作成も公知の方法に従えばよい。

【0056】本発明の電池は、電池性能として、60℃において電流密度0.2 mA/cm² で充放電する場合に、100サイクル後の放電容量が初期放電容量の75%以上の性能を有するものである。

【0057】その他の構成要素としては、公知の二次電池に使用されるものを構成要素として使用することができ、特に制限はない。

【0058】本発明の電池は、これらの電池要素を用いて公知の方法に従って組み立てればよい。この場合電池形状についても特に制限されることなく、例えば、コイン型、ボタン型、円筒型、角形、ラミネート型等の形状、サイズを適宜採用することができる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、ナノレベルの粒径の無

機酸化物を特定割合で均一分散させることで、 $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 範囲の無機／有機複合高分子固体電解質膜を再現性良く作製できた。また、その導電率は 60°C において2倍以上向上し、さらに、機械的強度が顕著に上がるため金属リチウム表面にデンドライトの生成が抑制されるという効果を発揮できた。

【0060】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところを一層明確にするが、本発明はこれら実施例に限定されるわけではない。

【0061】実施例1～4及び比較例1～4

無機／有機複合高分子固体電解質膜を組み込んだ電池の作製

ベースポリマーとして分子量400万のポリエチレンオキサイド(PEO)(アドリッチ社製)、無機酸化物として平均粒径10nmの酸化ケイ素(SiO_2)(日本板硝子社製)を秤量し、表1に示す重量割合で遊星型ボールミルを使用し室温で、回転数100rpmで12時間以上混合した。得られた混合物に、ドライルーム中で $[\text{EO}]/[\text{Li}]=20$ の割合でリチウム電解質塩としてリチウムイミド塩(LiTFSI)を加えて、乳鉢中で均一に混合した。一定量のこの混合物を厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエステル製離型フィルムに挟み、 75°C の温度、 $2\times 10^2\sim 1\times 10^3\text{ N/cm}^2$ の圧力下で10分ホットプレスで製膜し、 $40\mu\text{m}$ の無機／有機複合高分子固体電解質膜を得た。

【0062】<複合正極> $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ /ケッチェンブラック(KB)/分子量2000のポリエチレングリコールジメチルエーテル+LiTFSI=65/5/30(ポリエチレングリコールジメチルエーテルとLiTFSIとの配合割合はEO/Liモル比で20)の重量比で乳鉢中で混合

し、アルミニウム箔集電体上に塗布してマンガン酸リチウムの担持量 5mg/cm^2 の複合正極を作成した。

【0063】<セルの組立て及びテスト方法>以下に導電率測定用セル、電池テスト用セルおよび電池短絡時間測定用セルの組立て手順及びそのテスト方法を説明する。

【0064】導電率測定用セル

$0.8\text{cm}\times\phi$ のステンレス円盤(面積 2cm^2)2枚に測定用の固体高分子電解質膜(面積 1.2cm^2 、厚み $40\mu\text{m}$)を挟みセルを組立てた。このセルを恒温槽中で温度を変更し、EG&G INSTRUMENT社製インピーダンス測定器により抵抗を測定し、各温度での導電率を求めた。

【0065】電池テスト用セル

前記の方法で作成した正極(面積 1.2cm^2)と、金属リチウム負極(面積 1.0cm^2 、厚み 0.5mm)の間に固体電解質膜を挟み、コイン型セルまたはそのラミネート密閉型セルを組立てた。このセルを用いて(株)計測器センター製の充放電システムを使用して温度 60°C 、電流密度 0.2mA/cm^2 、電圧範囲 $2.0\text{V}\sim 3.5\text{V}$ の間で充放電テストを実施した。

【0066】電池短絡時間測定用セル

高分子固体電解質膜を2枚の金属リチウム(面積 1.0cm^2 、厚み 0.5mm)板で挟みセルを組立てた。このセルを用いて、 60°C に於いて電流密度 0.5mA/cm^2 、電圧範囲 $1.0\text{V}\sim 1.0\text{V}$ の間で充放電を行い、短絡する時間を測定しデンドライトに起因するものとした。

【0067】上記試験の結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

		固体電解質中の配合割合 (重量%)				膜厚 (μm)	膜特性		*電池 特性 (%) (60℃)
		(1) PEO	(2) SiO ₂ 粒径 (nm)				導電率 ($\times 10^{-4}\text{S/cm}$)	'D時間 (時間)	
			10	90	200				
実施 例	1	90	10	—	—	40	4.51	12.7	85
	2	80	20	—	—		5.42	14.2	87
	3	80	—	20	—		2.76	11.8	80
	4	70	30	—	—		3.05	12.5	78
比較 例	1	100	—	—	—		1.99	1.5	40
	2	95	5	—	—		1.99	3.0	45
	3	80	—	—	20		2.13	2.3	45
	4	60	40	—	—		0.61	1.4	40

*D時間: 60°C において電流密度 0.5mA/cm^2 で充放電するとき、デンドライトが生成するため短絡する時間である。

**電池性能: 60°C において電流密度 0.2mA/cm^2 で充放電するとき、100サイクルの放電容量(初期容量を100%として換算)

【0069】実施例5～7及び比較例5

固体電解質膜の厚みと $15\sim 50\mu\text{m}$ とした以外は実施例2と同様にセル、電池を組立て、各特性を評価した。

【0070】結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

		固体電解質中の 配合割合 (重量%)		膜厚 (μm)	膜特性		**電池 特性 (%) (50℃)
		(1) PEO	(2)		導電率 ($\times 10^{-4}\text{S/cm}$)	*D時間 (時間)	
			SiO ₂ 粒徑 10 (nm)				
実施 例	5	80	20	15	5.43	11.2	94
	6			20	5.42	13.4	90
	7			30	5.42	13.8	88
	2			40	5.42	14.2	87
比較 例	5			50	5.39	15.0	62

* D時間：60℃において電流密度0.5mA/cm²で充放電するとき、デンドライトが生成するため短絡する時間である。

** 電池性能：60℃において電流密度0.2mA/cm²で充放電するとき、100サイクルの放電容量（初期容量を100%として換算）

【0072】実施例8～17及び比較例6～11

無機酸化物として酸化チタンや酸化ジルコニアを用いる

以外は、実施例1と同様に実施した。結果を以下に示

す。

【0073】

【表3】

		固体電解質中の 配合割合 (重量%)				膜厚 (μm)	膜特性		**電池 特性 (%) (60℃)
		(1) PEO	(2) TiO ₂ 粒徑 (nm)				導電率 ($\times 10^{-4}\text{S/cm}$)	*D時間 (hr.)	
			10	90	200				
実施例	8	90	10	—	—	40	3.36	12.5	83
	9	80	20	—	—	40	4.32	13.8	84
	10	80	20	—	—	20	4.47	13.1	87
	11	80	—	20	—	40	2.16	11.7	77
	12	70	30	—	—	20	2.93	11.9	81
比較例	6	95	5	—	—	40	1.95	2.4	40
	7	60	40	—	—	40	0.58	1.3	39
	8	80	—	—	20	40	2.03	1.6	42

* D時間：60℃において電流密度0.5mA/cm²で充放電するとき、デンドライトが生成するため短絡する時間である。

** 電池性能：60℃において電流密度0.2mA/cm²で充放電するとき、100サイクルの放電容量（初期容量を100%として換算）

【0074】

【表4】

		固体電解質中の 配合割合 (重量%)				膜厚 (μm)	膜特性		**電池 特性 (*) (60℃)
		(1) PEO	ZrO ₂ 粒徑 (nm)				導電率 ($\times 10^{-4}\text{S/cm}$)	*D時間 (hr.)	
			10	90	200				
実施例	13	90	10	—	—	40	3.42	12.3	84
	14	80	20	—	—	40	4.36	13.7	85
	15	80	20	—	—	20	5.53	12.8	88
	16	80	—	20	—	40	2.31	11.7	79
	17	70	30	—	—	20	3.01	11.8	82
比較例	9	95	5	—	—	40	1.96	2.5	40
	10	60	40	—	—	40	0.48	1.4	39
	11	80	—	—	20	40	2.00	1.5	41

* D時間：60℃において電流密度0.5mA/cm²で充放電するとき、デンドライトが生成するため短絡する時間である。

** 電池性能：60℃において電流密度0.2mA/cm²で充放電するとき、100サイクルの放電容量（初期容量を100%として換算）

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08K 5/41

C08L 71/02

識別記号

F I

C08K 5/41

C08L 71/02

サーチコード（参考）

101/02
H O 1 M 4/02

4/40
4/58

(72)発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産
業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究
所内
(72)発明者 藤枝 卓也
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産
業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究
所内

101/02
H O 1 M 4/02 D
C

4/40
4/58

(72)発明者 河本 健一
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産
業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究
所内
Fターム(参考) 4J002 AA051 CB001 CH021 DE076
DE086 DE096 DE136 DE146
DE197 DH007 DJ016 DK007
EV217 EV257 FD207 GQ00
5H029 AJ06 AJ11 AJ12 AK02 AK03
AL12 AM07 AM16 DJ09 HJ01
HJ04 HJ05 HJ11
5H050 AA12 AA14 AA15 BA16 CA09
CB12 DA13 EA12 EA23 EA24
HA01 HA04 HA05 HA11